

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

*PO409-016 EP*

PUBLICATION NUMBER : 06092688  
PUBLICATION DATE : 05-04-94

APPLICATION DATE : 09-09-92  
APPLICATION NUMBER : 04241016

APPLICANT : CENTRAL GLASS CO LTD;

INVENTOR : IIDA HIRONOBU;

INT.CL. : C03C 17/22 B60J 1/00 C03C 27/12

TITLE : HEAT RAY SHIELDING GLASS HAVING ELECTRICAL RADIATION TRANSMISSION CHARACTERISTIC

ABSTRACT : PURPOSE: To improve radiation transmission performance at a TV band by coating the surface of a transparent substrate with one of nitride and nitrogen oxide of AlTi<sub>x</sub>.

CONSTITUTION: A transparent substrate (e.g. bronze glass) is cleaned with a neutral cleaner, water and isopropyl alcohol, opposingly arranged above a target of AlTi<sub>x</sub> set in a DC magnetron sputtering device, a tank is evacuated to  $\leq$ about  $5 \times 10^{-6}$  Torr by a vacuum pump, an N<sub>2</sub> gas is introduced to the vacuum tank, the vacuum tank is maintained at about  $5 \times 10^{-3}$  Torr degree of vacuum, about 180W electric power is impressed to the target and a thin film of AlTi<sub>x</sub>Ny having a prescribed thickness is formed on the substrate by DC magnetron reaction sputtering method by controlling time. Consequently, the objective glass having 10-60nm or 90-130nm thickness of the coating film layer, 1.5-2.8 refractive index,  $\geq 20$  k $\Omega$ /square surface resistivity of heat ray shielding film,  $\geq 70\%$  visible light transmission and  $\leq 65\%$  solar transmission is obtained.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19) 日本国特許庁 ( J P )

(12) 公 開 特 許 公 報 ( A )

(11) 特許出願公開番号

特開平6-92688

(43) 公開日 平成 6 年 (1994) 4 月 5 日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 C 17/22	Z	7003-4G		
B 6 0 J 1/00	Z	7447-3D		
C 0 3 C 27/12	L	7821-4G		

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平4-241016

(22) 出願日 平成 4 年 (1992) 9 月 9 日

(71) 出願人 000002200

セントラル硝子株式会社

山口県宇部市大字沖宇部5253番地

(72) 発明者 本多 智

三重県松阪市川井町246

(72) 発明者 飯田 裕伸

三重県松阪市大黒田町1527-2

(74) 代理人 弁理士 坂本 栄一

(54) 【発明の名称】 電波透過特性を有する熱線遮蔽ガラス

(57) 【要約】

【構成】透明な基板の表面に、AlTi<sub>x</sub> の窒化物又は窒素酸化物のいずれか 1 種が被覆されたことを特徴とする電波透過特性を有する熱線遮蔽ガラス。並びに被覆層の厚みが10～60nm又は90～130nm であり、かつ屈折率が1.5～2.8 である上記ガラス。又前記被覆した熱線遮蔽性能膜の表面抵抗率が20 k Ω / □ 以上である上記ガラス。更に可視光透過率が70%以上であって、日射透過率が65%以下である上記ガラス。

【効果】TV帯での電波透過特性が格段に優れて通常のフロートガラス並であり、ガラスアンテナによる自動車用ラジオ、テレビ、携帯電話の受信性能を低下させることなく、ガラスアンテナ性能を発揮させ、光吸収効果および光干渉効果を同時に示す高い熱線遮蔽性能を有するものとなって冷暖房の効果を高め、穏やかな色調を呈し、殊に各種車輛用窓材に用いた際に環境に優しいものとなる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 透明な基板の表面に、 $\text{AlTi}_x$  の窒化物または窒素酸化物のいずれか 1 種が少なくとも被覆されたことを特徴とする電波透過特性を有する熱線遮蔽ガラス。

【請求項 2】 前記被覆層の厚みが  $10\sim 60\text{nm}$  または  $90\sim 130\text{nm}$  であって、かつ屈折率が  $1.5\sim 2.8$  であることを特徴とする請求項 1 記載の電波透過特性を有する熱線遮蔽ガラス。

【請求項 3】 前記被膜層である熱線遮蔽性能膜の表面抵抗率が  $20\text{ k}\Omega/\square$  以上であることを特徴とする請求項 1 ならびに 2 記載の電波透過特性を有する熱線遮蔽ガラス。

【請求項 4】 可視光線透過率が  $70\%$  以上であって、しかも日射透過率が  $65\%$  以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 記載の電波透過特性を有する熱線遮蔽ガラス。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、冷暖房効果を向上させるように優れた日射透過率を有するとともに、高い可視光線透過率を有するものであって、電波の透過性能を必要とするガラスに有用であって特に、フロントウィンド、リヤウィンドあるいはサイドウィンドまたはサンルーフ等に有用な電波透過特性を有する車輛用熱線遮蔽ガラスに関する。

## 【0002】

【従来技術】 近年、車輛用ガラスを通して車内に流入する太陽輻射エネルギーを遮蔽し、車内の温度上昇、冷房負荷を低減させる目的から熱線遮蔽ガラスが車輛用ガラスに採用されている。

【0003】 車輛用ガラスでは、安全性を確保するため、フロントガラスにおいては可視光透過率が  $70\%$  以上であると同時に、合わせガラスを用いることが義務づけられており、これを満足する熱線遮蔽ガラスには、例えば、特開昭 63-134232 号公報には、透明基板上に基板側から順次、透明酸化物の第 1 層、 $\text{Ag}$  の第 2 層、透明酸化物の第 3 層、 $\text{Ag}$  の第 4 層、透明酸化物の第 5 層からなる 5 層コーティングが設けられた赤外線ガラスが開示されている。

【0004】 また例えば、特開平 2-177601 号公報には、電波透過性能を有する自動車用窓ガラスが記載されており、熱線反射膜とアンテナ導体とを設けてなるものであって、熱線反射膜の表面抵抗率が  $20\text{ k}\Omega/\square$  未満の膜では、本来のガラスアンテナ性能を発揮できなくなるものである。

【0005】 一方、特開昭 64-5930 号公報には、高透過ソーラーコントロールガラスが記載されており、 $\text{TiN}$  膜を低光吸収性膜、例えば、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$  で挟んだ膜構成を有するガラスが開示されている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする問題点】 前述したような、例えば特開昭 63-134232 号公報ならびに特開平 2-177601 号公報等に記載されたものは、熱線遮蔽性能を得るために金属薄膜層の膜厚が比較的厚く、その結果、低抵抗な膜となり、電波反射体となって自動車用ラジオ、テレビ、携帯電話におけるガラスアンテナの受信性能が低下することとなる。金属等の導電性の高い膜については、断熱性を高めようとして膜厚を厚くすればするほど低抵抗となつて、電波透過性能が損なわれることとなる。逆に膜厚を薄くしたとしても高い表面抵抗値を得にくく、電波透過性能が十分得難い問題がある。

【0007】 一方、表面抵抗値が高く、電波透過性能を有する膜であっても、例えば特開昭 64-5930 号公報等では、膜厚が薄いと、日射透過率が  $65\%$  以下を確保できず、断熱性を高めようとして膜厚を厚くすればするほど可視光線透過率が低くなり、 $70\%$  以上を確保できないうえにさらに、生産性が低下し、表面抵抗値も低下するので、電波透過性能が損なわれる。

## 【0008】

【問題点を解決するための手段】 本発明は従来のこのような点に鑑みてなされたものであり、高い表面抵抗を有し、さらに高い可視光透過性能を有する  $\text{AlTi}_x\text{Ny}$  薄膜または  $\text{AlTi}_x\text{NyO}_z$  薄膜を可視光透過率が  $60\%$  程度以上、ことに  $70\%$  以上で、かつ日射透過率が  $65\%$  以下となる特定の膜厚に被覆し、単層膜であつて光の吸収効果および干渉効果を同時に利用することによって、可視光線透過率が  $70\%$  以上で日射透過率が  $65\%$  以下である電波透過性能を有する熱線遮蔽ガラスを提供するものである。

【0009】 すなわち、本発明は、透明な基板の表面に、 $\text{AlTi}_x$  の窒化物または窒素酸化物のいずれか 1 種が少なくとも被覆されたことを特徴とする電波透過特性を有する熱線遮蔽ガラス。

【0010】 ならびに、前記被覆層の厚みが  $10\sim 60\text{nm}$  または  $90\sim 130\text{nm}$  であつて、かつ屈折率が  $1.5\sim 2.8$  であることを特徴とする上述した電波透過特性を有する熱線遮蔽ガラス。

【0011】 また、前記被膜層である熱線遮蔽性能膜の表面抵抗率が  $20\text{ k}\Omega/\square$  以上であることを特徴とする上述した電波透過特性を有する熱線遮蔽ガラス。さらに、可視光線透過率が  $70\%$  以上であつて、しかも日射透過率が  $65\%$  以下である上述した電波透過特性を有する熱線遮蔽ガラスをそれぞれ提供するものである。

【0012】 ここで、本発明の特徴は、若干の熱線遮蔽性能を有するが可視光域で光吸収を示す材料からなる薄膜、例えば  $\text{TiN}$  薄膜に、 $\text{Al}$  または  $\text{AlN}_x$  あるいは  $\text{AlN}_x\text{O}_y$  を混合し、高可視光透過性能を有する  $\text{AlTi}_x\text{Ny}$  薄膜または  $\text{AlTi}_x\text{NyO}_z$  薄膜とすることにより、可視光線透過率が  $60\%$  程度以上、ことに  $70\%$  以上で、かつ日射透過率が  $65\%$  以下となるように、適切な膜厚で形成するものである。

【0013】さらに、TiNx薄膜に、AlまたはAlNxあるいはAlNxOyを混合し、AlTiNxNy 薄膜またはAlTiNxNyOz 薄膜とすることは、表面抵抗の低いTiNx膜に、高抵抗特性を有するAlNxあるいはAlNxOyの性質を付加するもので、得られたAlTiNxNy 膜またはAlTiNxNyOz 膜の表面抵抗率が非常に高く、比較的厚い膜で表面抵抗率が例えば少なくとも20kΩ/□以上を達成し、電波透過性を満足するものである。

【0014】さらに、熱線遮蔽性能膜の厚みを10~60nmまたは90~130nm で、かつ屈折率が1.5~2.8としたのは、可視光線透過率が70%以上であり、日射透過率が65%以下となる光学膜厚を考慮したため、さらに表面抵抗率を20kΩ/□以上としたためである。

【0015】さらにまた、前記被膜した熱線遮蔽性能膜の表面抵抗率が20kΩ/□以上としたのは、十分な電波透過性能を有し、自動車用ラジオ、テレビ、携帯電話の受信性能を低下させることなく、ガラスアンテナ性能を発揮させ、環境に優しいものとするためである。

【0016】なお、日射遮蔽性能を発現させることが可能な薄膜層の上下層に、特定膜厚の誘電体をコートして用いる積層膜構成とすることで、密着性、耐摩耗性や耐久性をより頑固に向上することができることは言うまでもない。

【0017】なおまた、日射遮蔽性能に優れたAlTiNxNyまたはAlTiNxNyOz 膜は、膜厚を制御し、可視光透過率を低くすることが可能であり、建築用のソーラーコントロールガラス、プライバシーガラス等へも使用できることはもちろんである。

【0018】また、透明な基体としては、無機質はもちろん有機質であってもよく、例えばフロートガラス、ブロンズ、グレーなどの色を有する熱線吸収フロートガラスを用いることができる。とりわけ、ブロンズでは、色調を大きく変化させず、良好な熱線遮蔽性能を持ったガラスとすることができる。

【0019】またさらに、単板ガラスとして使用できることはもとより、合わせあるいは複層ガラスとしても使用できることは言うまでもない。さらに、成膜法としては例えばスパッタリング法等がよいものであるが、前記性能を有するものであれば例えば各種成膜法はもちろんかかる被膜を有するフィルム状のものを貼り付けることもよいことは言うまでもない。

【0020】なおさらに、前記したx、y、zの値についてはその都度各々任意の数値を所期の目的を達成するために選択することができるものである。

【0021】

【作用】前述したとおり、本発明の電波透過性能を有する熱線遮蔽ガラスは、光吸収性能を有する薄膜、例えばTiNx薄膜にAlまたはAlNxあるいはAlNxOyを混合することによりAlTiNxNy 薄膜またはAlTiNxNyOz 薄膜とし、高抵抗特性および高可視光透過性能を付加させるもので、電波

透過性能を膜に与えるとともに、光干渉効果による可視光透過率と日射透過率の差を顕著にする作用を与えるものである。その表面抵抗率が20kΩ/□以上と高く、可視光透過率を60%程度以上、ことに70%以上で、日射透過率を65%以下にコントロールすることができ、しかも反射色の刺激純度を抑えることを可能にせしめ、とりわけ、TV帯での電波透過性能が格段に優れて通常のフロートガラス並であることから、ガラスアンテナによる自動車用ラジオ、テレビ、携帯電話の受信性能を低下させることなく、ガラスアンテナ性能を発揮させ、さらに光吸収効果および干渉効果を同時に発現させた高い熱線遮蔽性能を有するものとなって冷暖房の効果を高め、穏やかな色調を有することができる等、車内外での快適な環境を確保することができる有用な電波透過特性を有する熱線遮蔽ガラスを提供するものである。

【0022】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。ただし本発明は係る実施例に限定されるものではない。

【0023】実施例1

大きさ約100mm x 100mm、厚さ約2.3mmのブロンズガラス(NFL2.3)を、中性洗剤、水すすぎ、イソプロピルアルコールで順次洗浄し、乾燥した後、DCマグネトロンスパッタリング装置の真空槽内に設置してあるAlTiのターゲットに対向して上方に設置し、つぎに前記槽内を真空ポンプで約 $5 \times 10^{-6}$  Torr以下までに減圧した後、該真空槽内にN<sub>2</sub>ガス(但し、ArとN<sub>2</sub>の流量比は1:1から0:1の範囲にあればよい)を導入して真空度を約 $5 \times 10^{-3}$  Torrに保持し、前記AlTiのターゲットに約180Wの電力を印加し、N<sub>2</sub>ガスによるDCマグネトロン反応スパッタ法で、前記AlTiターゲット上方においた基板に、時間制御することによって約119nm厚さのAlTiNxNyの薄膜を成膜した。これを表1に示す。

【0024】得られた電波透過性能および熱線遮蔽性能を有する単層膜付きガラスについて、可視光透過率(380~780nm)、可視光反射率(380~780nm)ならびに日射透過率(340~1800nm)については340型自記分光光度計(日立製作所製)とJISZ8722、JISR3106によってそれぞれその光学的特性を求めた。

【0025】テーバー試験によるヘーズ(曇り具合)値の変化量(ΔH%)については、テーバー試験機(MODEL 503、TABER社製)に膜面を上にした10cm角の試験片をセットし、膜面に荷重500gのかかった摩耗輪(CS-10F)が2箇所当たるとなっているもので、1000回回転した後、ヘーズメーター(日本電色工業製、NDH-20D)によって測定し、試験前の測定値と対比し、その変化量(ΔH%)をもって表した数値である。

【0026】次に、耐薬品性のうち耐酸試験については、常温で1規定のHCl溶液中に前記試験片を約6時間浸漬した後、膜の劣化状態を見て判断したものであり、



耐アルカリ試験については、常温で1規定のNaOH溶液に試験片を約6時間浸漬した後、膜の劣化状態を見てJISR 3221により判断したものであり、それぞれ○印はほとんど劣化が見られなかったもの、×印は劣化が明らかに目立ったものである。

【0027】さらに表面抵抗率については、 $10^5 \Omega/\square$ 以下のものは四探針抵抗測定装置RT-8 (NAPSON社製)によって、 $10^5 \Omega/\square \sim 10^6 M\Omega/\square$ のものは三菱油化製表面高抵抗計 (HIRESTA -210) によって測定したものである。

【0028】結果を表2に示す。表2より明らかなように、従来の熱線遮蔽ガラスとほぼ同等の断熱性能を示し、優れた居心地をもって、電波を充分透過するものであって、電波透過性能を有する熱線遮蔽ガラスとしてことに車輦用ガラスに有用なものを得た。

#### 【0029】実施例2～3

厚さ約3.0mmのクリアーガラス (FL3) を用いて、前記実施例と同様の方法で、表1に示す各膜厚を有する膜を得て、実施例1で示した測定法等によって同様の評価を\*

\*実施した。結果は表2に示すようになり、実施例1と同様であった。

#### 【0030】実施例4～9

前記実施例と同様の方法で、表1に示す各膜厚を有する単層膜付きガラスを得て、PVBおよび透明基板からなる合わせガラスを作製し、実施例1で示した測定法等によって同様の評価を実施した。結果は表2に示すようになり、実施例1と同様であった。

#### 【0031】実施例10～11

10. 前記実施例と同様の方法で、表1に示す各膜厚を有する膜を得て、実施例1で示した測定法等によって同様の評価を実施した。その結果は表2に示すように、可視光透過率が60%以上～65%程度または日射透過率が65%以下であって、電波を充分透過するものであり、自動車用窓ガラスとしてフロントウィンドには使用できないものの、他の窓ガラスには支障なく使用できるものである。

#### 【0032】

#### 【表1】

	電波透過特性を有する熱線遮蔽ガラスの構成			
	透明な基板 (数値は板厚) (mm)	膜の構成 ( )内は膜厚、(nm)	中間膜 (クリアーの 0.76mm)	透明な基板 (数値は板厚) (mm)
実施例1	NFL2.3	AlTi <sub>x</sub> Ny (119)	-----	-----
2	FL3	AlTi <sub>x</sub> Ny (110)	-----	-----
3	FL3	AlTi <sub>x</sub> Ny (108)	-----	-----
4	NFL2.3	AlTi <sub>x</sub> Ny (35)	PVB	FL2
5	NFL2.3	AlTi <sub>x</sub> Ny (41)	PVB	FL2
6	NFL2.3	AlTi <sub>x</sub> Ny (100)	PVB	FL2
7	NFL2.3	AlTi <sub>x</sub> Ny (110)	PVB	FL2
8	NFL2.3	AlTi <sub>x</sub> Ny (115)	PVB	FL2
9	NFL2.3	AlTi <sub>x</sub> Ny (120)	PVB	FL2
10	FL3	AlTi <sub>x</sub> Ny (82)	-----	-----
11	FL3	AlTi <sub>x</sub> Ny (196)	-----	-----

【0033】

40 【表2】

	光 学 特 性 (2° 視野、A光源)				電気特性	耐薬品 試験	テーパ ー試験
	可視光			日射透過 率 (%)	表面抵抗率  ( $\Omega/\square$ )		
	透過率 (%)	主波長 (nm)	刺激純度 (%)				
実施例 1	70.6	579	23.4	58.7	$3.0 \times 10^{10}$	○	○
2	75.6	575	17.2	64.2	$5.0 \times 10^{10}$	○	○
3	73.3	572	11.2	64.4	$1.0 \times 10^{11}$	○	○
4	72.2	584	18.2	64.6	$\geq 1.0 \times 10^{12}$	---	---
5	70.9	585	18.6	63.9	$\geq 1.0 \times 10^{12}$	---	---
6	70.3	571	17.5	59.9	$\geq 1.0 \times 10^{12}$	---	---
7	71.0	572	22.1	59.9	$1.0 \times 10^{11}$	---	---
8	74.4	582	10.9	65.0	$7.0 \times 10^{10}$	---	---
9	70.4	573	25.9	59.8	$3.0 \times 10^{10}$	---	---
10	64.3	578	4.8	63.9	$6.0 \times 10^{11}$	○	○
11	61.5	588	34.1	57.6	$2.2 \times 10^8$	○	○

## 【0034】比較例1～5

前記実施例と同様の方法で、AgまたはTiターゲットを使用し、 $O_2$ ガスまたは $N_2$ ガスあるいはArガス雰囲気において、表3に示す各膜厚を有する膜を得て、PVBおよび透明基板からなる合わせガラスを製作し、実施例1で示した測定法等によって同様の評価を実施した。その結果は\*

\*表4に示すように、可視光線透過率が70%以上を確保できず、さらに、熱線遮蔽膜の表面抵抗率が低く、電波透過性能を有しない。

## 【0035】

## 【表3】

	ガ ラ ス の 構 成					
	透明な基板 (数値は板厚) (mm)	膜の構成 ( )内は膜厚、(nm)			中間膜 (クリヤーの 0.76mm)	透明な基板 (数値は板厚) (mm)
		第1層	第2層	第3層		
比較例1	NFL2.3	TiNx (20)	-----	-----	PVB	FL2
2	NFL2.3	TiNx (30)	-----	-----	PVB	FL2
3	NFL2.3	TiOx (15)	TiNx (30)	TiOx (15)	PVB	FL2
4	NFL2.3	TiOx (19)	TiNx (48)	TiOx (19)	PVB	FL2
5	NFL2.3	TiOx (18)	Ag (18)	TiOx (18)	PVB	FL2

## 【0036】

## 40 【表4】

	光 学 特 性 (2° 視野、A光源)				電気特性	耐薬品 試験	テーバ ー試験
	可視光			日射透過 率 (%)	表面抵抗率  (Ω/□)		
	透過率 (%)	主波長 (nm)	刺激純度 (%)				
比較例1	42.6	573	10.6	33.2	$3.3 \times 10^2$	---	---
2	33.0	573	12.0	24.8	$1.3 \times 10^2$	---	---
3	37.7	571	4.4	27.8	$3.1 \times 10^2$	---	---
4	29.4	567	9.6	19.5	$1.5 \times 10^2$	---	---
5	57.4	484	13.6	31.9	8.0	---	---

## 【0037】

【発明の効果】以上前述したとおり、本発明は、AlTi<sub>x</sub>の窒化物薄膜または窒素酸化物薄膜を特定膜厚被膜したもので、その表面抵抗率が20k $\Omega/\square$ 以上と高く、可視光透過率を60%程度以上、ことに70%以上である範囲内で日射透過率を65%以下に制御することができるものであって、TV帯での電波透過性能が格段に優れて通常のフロートガラス並であることから、ガラスアンテナによ

る自動車用ラジオ、テレビ、携帯電話の受信性能を低下させることなく、ガラスアンテナ性能を発揮させ、さらに光吸収効果および干渉効果を同時に発現させた高い熱線遮蔽性能を有するものとなって冷暖房の効果を高め、穏やかな色調を有することができる等、車輛ことに自動車内外での快適な環境を確保することができる有用な電波透過特性を有する熱線遮蔽ガラスを提供するものである。

## 【手続補正書】

【提出日】平成4年9月30日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正内容】

## 【0023】実施例1

大きさ約100mm x 100mm、厚み約2.3mmのブロンズガラス(NFL2.3)を、中性洗剤、水すすぎ、イソプロピルアルコールで順次洗浄し、乾燥した後、DCマグネトロンスパッタリング装置の真空槽内に設置してあるAlTi<sub>x</sub>のターゲットに対向して上方に設置し、つぎに前記槽内を真空ポンプで約 $5 \times 10^{-6}$  Torr以下までに減圧した後、該真空槽内にN<sub>2</sub>ガス(但し、ArとN<sub>2</sub>の流量比は1:1から0:1の範囲にあればよい)を導入して真空度を約 $5 \times 10^{-3}$  Torrに保持し、前記AlTi<sub>x</sub>のターゲットに約180Wの電力を印加し、N<sub>2</sub>ガスによるDCマグネترون反応スパッ

タ法で、前記AlTi<sub>x</sub>のターゲット上方においた基板に、時間制御することによって約119nm厚さのAlTi<sub>x</sub>Nyの薄膜を成膜した。これを表1に示す。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正内容】

【0026】次に、耐薬品性のうち耐酸試験については、常温で0.1規定のHCl溶液中に前記試験片を約6時間浸漬した後、膜の劣化状態を見て判断したものであり、耐アルカリ試験については、常温で0.1規定のNaOH溶液に試験片を約6時間浸漬した後、膜の劣化状態を見て透過率変化4%以内を合格として判断したものであり、それぞれ○印はほとんど劣化が見られなかったもの、×印は劣化が明らかに目立ったものである。